

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-148068

(43)Date of publication of application : 05.08.1985

(51)Int.Cl.

H01M 8/18
C01G 37/00

(21)Application number : 59-004183

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &
TECHNOL

(22)Date of filing : 12.01.1984

(72)Inventor : NOZAKI TAKESHI
KANEKO HIROKO**(54) MANUFACTURE OF ELECTROLYTE IN REDOX CELL**

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain electrolyte, having good efficiency, for redox cell by dissolving chromite or ferrochrome in hydrochloric acid and crystallizing divalent iron in the solution and removing it.

CONSTITUTION: Chromite or one or more ferrochrome obtained by purifying the chromite is dissolved in concentrated hydrochloric acid, and this solution is used as electrolyte or redox cell. Divalent iron contained in the solution is crystallized and removed if necessary, and this divalent compound is dissolved in hydrochloric acid to use as electrolyte. This provides the electrolyte having similar quality as conventional electrolyte prepared by using electrolytic chrome.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-148068

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)8月5日

H 01 M 8/18

7623-5H

C 01 G 37/00

7202-4G

審査請求 有 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 レドックス電池における電解液の製造法

⑯ 特 願 昭59-4183

⑰ 出 願 昭59(1984)1月12日

⑱ 発 明 者 野 崎 健 茨城県新治郡桜村梅園1丁目1番4号 電子技術総合研究所内

⑲ 発 明 者 金 子 浩 子 茨城県新治郡桜村梅園1丁目1番4号 電子技術総合研究所内

⑳ 出 願 人 工業技術院長

㉑ 指定代理人 工業技術院 電子技術総合研究所長

明 細 書

1 発明の名称

レドックス電池における電解液の製造法

2 特許請求の範囲

- (1) クロム鉄鉱石、フェロクロムの1種又は2種以上を塩酸に溶解させ、更に必要とあれば溶液中に含まれる2価の鉄を晶析分離することを特徴とするレドックス電池における電解液の製造法。
- (2) 低炭素のフェロクロムを使用する特許請求の範囲第1項に記載の製造法。
- (3) クロム鉄鉱石とフェロクロムを適当に混合して使用する特許請求の範囲第1項に記載の製造法。

3 発明の詳細な説明

この発明は、レドックス電池用電解液を廉価に製造する方法に関するものである。

電力は各種のエネルギーへの変換が容易で制御し易く、消費時の環境汚染がないので、エネ

ルギー消費に占める割合は年毎に増加している。電力供給の特異な点は、生産と消費が同時に行われることである。この制約の中で、電力消費の変動に即応しながら、一定周波数、一定電圧の質の高い電力を高い信頼性で送ることが、電力技術の環境である。そして実際には、出力は変えにくいが高効率の高い原子力発電や新鋭火力発電を、なるべく最高効率の定格で運転し、一方電力消費の変動に応じて発電を行うのに適した水力発電等で、昼間の大きな電力需要の増加をまかなっている現状である。

このため、経済性の良好な原子力発電や新鋭火力発電による夜間余剰電力を揚水発電によって貯蔵しているが、揚水発電の立地条件は次第に厳しくなっている。

以上のような実情から環境汚染がなく、しかも汎用性の高いエネルギーである電力を貯蔵する方法として各種の2次電池が研究され、この中でも特に2種のレドックス系を隔膜を介して接触させたレドックス電池が注目されている。

この原理の概要について、第1図を用いて説明すると、第1図は2タンク式のレドックス電池を用いた電力貯蔵システムを示すものである。

これらの図において、1は発電所、2は変電設備、3は負荷、4はインバータ、5はレドックス電池で、レドックス電池5はタンク6、7、流通型電解槽8などから構成される。

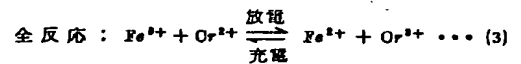
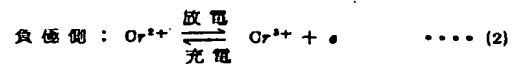
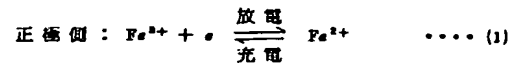
流通型電解槽8は隔膜9で仕切り、内部に正極液室10aと負極液室10bを設け、該正極液室10aには正極11と、例えばFeイオンを含む塩酸溶液等の正極液を収容し、一方負極液室10bには負極12と、例えばCrイオンを含む塩酸溶液等の負極液を収容するとともに、タンク6と正極液室10aの間にはポンプ13aを設け、タンク6と正極液室10aとの間に正極液の循環路14を形成し、またタンク7と負極液室10bの間にはポンプ13bを設け、タンク7と負極液室10bとの間に負極液の循環路15を形成する。

以上の構成において発電所1で発電され、変電設備2に送電された電力は適当な電圧に変圧

され、負荷3に供給される。

一方、夜間になり余剰電力が出ると、インバータ4により交直変換を行い、レドックス電池5に充電が行われる。

この場合、ポンプ13a、13bで正極液及び負極液を、正極液室10a及び負極液室10bを通して循環させながら充電が行われる。正極液にFeイオン、負極液にCrイオンを使用する場合、流通型電解槽8内で起る反応は下記第(1)～(3)式中の充電側の反応となる。



このようにして、電力が正極液、負極液の中に蓄積される。

次に、供給電力が必要電力よりも少ない場合は、ポンプ13a、13bで正極液及び負極液を、

正極液室10a及び負極液室10bを通して循環させながら(1)～(3)式中の放電側の反応により放電が行われ、インバータ4により直交変換が行われ、変電設備2を介して負荷3に電力が供給される。

レドックス電池を用いた電力貯蔵システムは以上の説明の通りであるが、このレドックス電池の電解液のうち特に負極液として使用するクロム溶液は純度99.5%の電解クロムを使用していたため、高価で、これがレドックス電池を工業化する上で大きな障害となっていた。

この発明は、上記実情に鑑みレドックス電池用電解液を安価に製造できる方法を開発する目的で鋭意研究の結果、クロム鉄鉱石或いはこれを精製したフェロクロムがレドックス電池用負極液の原料として極めて有効であることを見出し、この発明を完成したもので、その特徴はクロム鉄鉱石、フェロクロムの1種又は2種以上を塩酸に溶解し、更に必要とあれば溶液中に含まれる2価の鉄を品析分離するものである。

ここで、この発明に使用するクロム鉄鉱石及びフェロクロム組成の一例を示す。

第1表 クロム鉄鉱石組成

産 地	組 成 (wt %)						
	Cr ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	P	S
南アフリカ	44.8	25.3	2.8	14.2	11.2	0.003	0.005
トルコ	47.5	15.3	5.7	11.4	17.6	0.003	0.007
ソ 連	50.5	12.6	6.0	7.4	18.8	0.004	0.003

第2表 フェロクロム組成

種 類	記 号	化 学 成 分 %				
		Cr	O	Si	P	S
高炭素 フェロクロム	0号 FOrH0	65~70	8.0 以下	1.5 以下	0.04 以下	0.08 以下
	1号 FOrH1	65~70	6.0 以下	2.0 以下	0.04 以下	0.08 以下
	2号 FOrH2	60~65	6.0 以下	2.0 以下	0.04 以下	0.08 以下
	3号 FOrH3	60~65	8.0 以下	2.0 以下	0.04 以下	0.06 以下
	4号 FOrH4	60~65	9.0 以下	8.0 以下	0.04 以下	0.06 以下
	5号 FOrH5	55~60	8.0 以下	8.0 以下	0.04 以下	0.05 以下
中炭素 フェロクロム	3号 FOrM3	60~65	4.0 以下	3.5 以下	0.04 以下	0.05 以下
	4号 FOrM4	55~60	4.0 以下	3.5 以下	0.04 以下	0.05 以下
低炭素 フェロクロム	1号 FOrL1	65~70	0.10 以下	1.0 以下	0.04 以下	0.03 以下
	2号 FOrL2	60~65	0.03 以下	1.0 以下	0.04 以下	0.03 以下
	3号 FOrL3	60~65	0.06 以下	1.0 以下	0.04 以下	0.03 以下
	4号 FOrL4	60~65	0.10 以下	1.0 以下	0.04 以下	0.03 以下

れる。

即ち、発生した水素は3価の鉄イオンを還元して2価の鉄とすると同時に、自らは酸化されたがつて水素の発生を防止することができる。

このようにして得られた溶液中には3価のクロムが多量に含まれており、これをそのままレドックス電池の負極溶液として使用できる。

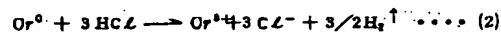
なおフェロクロムを原料とする場合には、塩酸に対して低炭素フェロクロムは易溶性であるが、中炭素フェロクロムの溶解度は普通、高炭素フェロクロムに至つては1/10程度しか溶解せず、したがつてレドックス電解液の原料としては低炭素フェロクロムが望ましい。

また、上記(1)、(2)式から明らかなように以上の溶液中には3価のクロム以外に可成りの量の2価の鉄が含まれている。

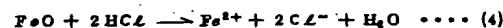
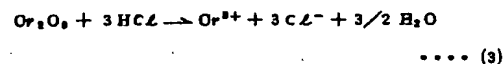
この2価の鉄は、上記塩酸溶液の濃縮液より容易に品析分離できる。これにより更に3価のクロムに富む溶液が得られる。

第2図は、3MHC₂成いは5MHC₂溶液中の2

この発明においては、以上のクロム鉄鉱石、乃至フェロクロムを塩酸に溶解させるのである。フェロクロムを原料とする場合は、塩酸に溶解させると、これに含まれる鉄及びクロム金属は下式に従つて反応する。



またクロム鉄鉱石を原料とする場合にはこれに含まれる鉄及びクロム酸化物は下式に従つて反応する。



なお、以上の原料のうちフェロクロムについては塩酸に溶解した場合、水素ガスを発生する欠点があり、またクロム鉄鉱石については可成り量の3価の鉄酸化物が含まれているので、これを2価に戻さねばならないという欠点がある。

しかし、これ等の欠点はクロム鉄鉱石とフェロクロムを混合して使用することにより解消さ

る。鉄の溶解度を示すものであるが、これより明らかなように塩酸溶液を50℃程度に加熱した後、室温程度にまで冷却することにより可成りの品析効果を挙げることができる。

以上のようにして2価の鉄を品析分離した溶液は従来の電解クロムを原料としたレドックス電池の負極液を比べて電力効率において遜色なく、しかも電解クロムのレドックス電解液に比べて1/10～1/100の価格で製造できる等の利点を有する。

なお、以上の工程で品析分離した2価の鉄化合物は再び塩酸に溶解させることによりレドックス電池の正極液として使用することができる。

以下、この発明の実施例を示す。

実施例1

低炭素フェロクロムを先ず破砕する。このうち鉄、クロムがそれぞれ約2モルになる量を濃塩酸(工業用)で溶解し、塩酸の過剰量を2Mになるように調整した。次に、2価の鉄を品析分離した後、これをレドックス電池の負極液と

して使用したが、従来の電解クロムを原料としたものと比べて何等の遜色ない電池効率を得ることができた。

実施例2

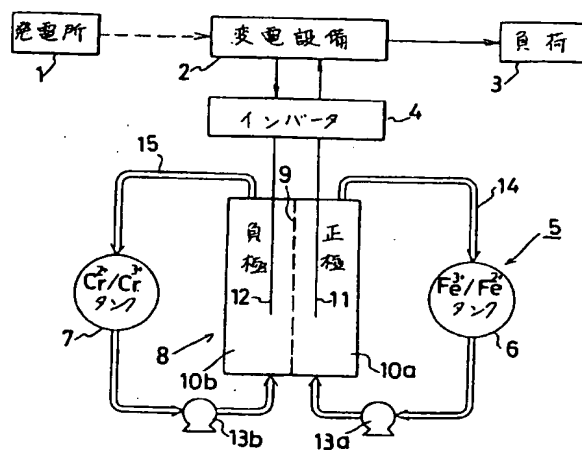
南アフリカ産、或いはスーダン産のクロム鉄鉱石を破碎した。次に10M塩酸以上の濃度の塩酸で鉱石(Or 45%以上、Fe 13~25%、第1表参照)中のFe+Cr 2M量程度を溶解し得るだけの鉱石を溶解した。

その後、残渣を分別し、塩酸濃度を約3Mに調節してレドックス電池の負極液として使用したが、従来の電解クロムを原料としたものと比べて何等遜色ないものであつた。

4. 図面の簡単な説明

第1図はレドックス電池を用いた電力貯蔵システムの説明図、第2図は3M HCL及び5M HCL溶液中における2価の鉄の溶解度曲線である。

第1図



第2図

